

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-114590

(P2001-114590A)

(43)公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51)Int.Cl.⁷

C 30 B 15/10
C 03 C 3/06

識別記号

F I

C 30 B 15/10
C 03 C 3/06

テ-マコ-ド^{*}(参考)

4 G 0 6 2
4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-291610

(22)出願日 平成11年10月13日 (1999.10.13)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 田村 元紀

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 舟谷 省吾

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ

(57)【要約】

【課題】 本発明は、石英ガラスルツボ内側表面で石英ガラスの結晶相を短時間で均一に生成させ、無転位単結晶引上を長時間継続し続けることができる石英ガラスルツボを提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、石英ガラス母材表面が0.02 μm～20 μmの算術平均粗さであって、かつ、該母材表面にシリコンの融点よりも高融点である物質の被膜層を0.01 μm～50 μmの厚さで有してなることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、石英ガラス母材表面が0.02μm～20μmの算術平均粗さであって、かつ、該母材表面にシリコンの融点よりも高融点である物質の被膜層を0.01μm～50μmの厚さで有してなることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項2】 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、石英ガラス母材表面が0.02μm～20μmの算術平均粗さであって、かつ、該内側表面から厚さ1mm以内の表層領域に5～90体積%のシリカ粒子を含む層を有してなることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項3】 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、石英ガラスルツボの最表面にシリコンの融点よりも高融点である物質からなる厚さ0.01μm～50μmの被膜層を有し、さらに該被覆層の内側に厚さ20μm～5mmの結晶質シリカ層を有してなることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項4】 前記結晶質シリカ層が、1200～1650℃の温度に保持することによる石英ガラスの相変態で形成してなるものである請求項3記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項5】 前記被膜層の結晶粒径が、0.005μm～1μmである請求項1、3又は4に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項6】 前記被膜層の組成が、チタンと炭素及び／又は空素の化合物あるいはチタンである請求項1、3又は4に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項7】 前記被膜層の組成が、チタン、カルシウム、バリウム、アルミニウムのうち少なくとも一種以上の元素の酸化物を含有する組成である請求項1、3又は4に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項8】 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、該石英ガラスルツボ内側表面から20μm～5mmの領域が結晶質シリカ層であることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項9】 前記結晶質シリカ層が、石英ガラスルツボ内側表面から厚さ1mm以内の表層領域に5～90体積%のシリカ粒子を含有してなる層を形成した後に、1200～1650℃の温度に保持することによる石英ガラスの相変態で形成してなるものである請求項8記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項10】 前記シリカ粒子が、結晶質シリカ粒子である請求項9記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラ

スルツボ。

【請求項11】 前記シリカ粒子が、クリストバライト粒子である請求項9記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項12】 前記石英ガラスルツボの母材表面が0.02μm～20μmの算術平均粗さである請求項3～11のいずれか1項に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。

【請求項13】 前記石英ガラス母材の表面粗さが、さら下記関係式を満足する最大粗さ(R_{max})、最小粗さ(R_{min})である請求項1、2又は12に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ。R_{max} / R_{min} ≤ 1.0

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、チョクラルスキ法(以下CZ法と称す)によるシリコン単結晶引上げに用いる石英ガラスルツボに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、シリコン単結晶の製造には、いわゆるCZ法と呼ばれる単結晶引上げ方法が広く工業的に採用されている。この方法は、多結晶シリコンを容器内で加熱溶融させ、この溶融浴内にシリコンの種結晶の端部を漬けて回転させながら引き上げるもので、種結晶上に同一の結晶方位を持つ単結晶が成長する。この単結晶の引き上げ容器には、石英ガラスルツボが一般的に使用されている。ここで、石英ガラスとはシリカ(SiO₂)ガラスの呼び名である。多結晶シリコンを入れた石英ガラスルツボはシリコンの融点(約1414℃)以上に長時間加熱され、シリコン融液に曝されるため、石英ガラスルツボの内側表面形態は徐々に変化する。その結果、石英ガラスルツボを長時間使用した場合に溶損

(ガラス表面が浸食されること)や失透(透明なガラスが結晶化することにより白色化すること)が生じ、シリコン単結晶の製造に重大な影響を及ぼすことになる。特に、石英ガラスルツボに不純物が多量に含まれていると、この不純物も溶解してシリコン融液に取り込まれシリコン単結晶への不純物汚染の原因になったり、不純物が石英ガラスの結晶化を促進して失透による石英ガラスルツボの特性劣化を招く。このため、石英ガラスルツボは高純度の石英粉を原料として製造されている。このルツボ用石原料粉として、現在主に天然石英粉が用いられているが、天然石英粉よりも純度が高い合成石英粉も用いられており、不純物の混入には細心の注意が払われている。

【0003】 ところで、この石英ガラスルツボはシリコン融液を保持するとともに、ルツボの外側に設置されているカーボンヒータからの熱を融液に伝達する機能を有している。近年のシリコンウェハーの大口径化は、石英ガラスルツボの大型化、及び、溶解するシリコン量の

増加をもたらしており、その結果、ヒーターからの熱負荷が石英ガラスルツボ内壁部で大きくなっている。さらに、多量のシリコン融液を保持してシリコン単結晶引上げを行うため、シリコン融液と石英ガラスルツボ内側表面との接触時間が長くなっている。このため、不純物混入を抑制した石英ガラスルツボであっても、ルツボ内側表面から融液への溶損量が増え、ルツボ表面の石英ガラスの結晶化が徐々に進行し、ルツボ内側表面に斑点状の石英ガラスの結晶相（クリストバライト）が形成され易くなる。石英ガラスの結晶相の生成場所は、必ずしも一定ではなく、特定箇所に集中したり、不均一な場合が多くみられる。言い換えると、部分的に結晶化した状態となる。石英ガラスのシリコン融液への溶解速度は、ガラス相のほうが、結晶相よりも速く、長時間シリコン融液と接触した石英ガラスルツボ内側表面は不均一な溶解が進み、表面粗度が大きくなる。一方、石英ガラスルツボのガラス内部に気泡が多数ある場合には、これらが石英ガラスの溶損が進むことでシリコン融液中に解放されて、表面粗度が大きくなることもある。このようにして表面の凹凸が大きくなった部分は、ルツボ内側表面から離脱しやすく、離脱した切片はシリコン融液中を浮遊する。これが引上中のシリコン単結晶の成長界面に付着し、多結晶化または有転位化等の重大な品質欠陥を引き起こす。これは、高温による形状変形のような構造的寿命とは異なり、有転位化発生という機能劣化による寿命である。このため、石英ガラスルツボの長時間使用は困難となり、シリコン単結晶製造コストの上昇を招いていた。

【0004】こうした石英ガラスの部分的な結晶化という問題を解決するため、石英ガラス中のOH濃度やアルカリ金属濃度を下げて高純度化し、結晶化を抑制する方法が、特開平3-208880号公報、特開平8-133719号公報、特開平5-301731号公報、等で提案されている。これらの方法によれば確かに結晶化は抑制されるものの、現実には石英ガラスルツボ中のあらゆる不純物含有量を極限まで減らすことは困難であるため、部分的には結晶化が生じ、不均一な結晶化と溶解による石英ガラス内側表面の荒れは避けられなかった。

【0005】一方反対に、積極的に石英ガラスを結晶化する考えがある。石英ガラスは、クリストバライト、クオーツ、トリデマイトなどの多様な結晶相に変態する。例えば、常圧（または低圧）において石英ガラスをガラス転位点（約1200°C）付近以上の高温にすると、徐々にβ-クリストバライト（クリストバライトの高温相で融点は約1710°C）へと結晶化する。結晶の成長速度は約1650°Cで最大となるが、雰囲気にも敏感であり、酸素濃度や水蒸気圧が高いほど高いことが知られている。この結晶化を促進する方法として、これまでに主に以下の3つの手法が開示されている。

【0006】第1の結晶化法は、石英ガラスルツボ材質

中に結晶化促進剤を分散しているものである。石英ガラス製造時において原料石英粉に酸化アルミニウム等を結晶化助剤として混合分散する方法が、特開平5-24870号公報で開示されている。しかしながら、結晶成長を促進する不純物が存在していてもガラス材質内部からの核生成確率は表面での核生成確率よりも極めて低いので結晶核生成に長時間を要し、ルツボ全体が結晶化するまでには更に余分な時間がかかった。また、高温でルツボ全体が結晶化した後に室温冷却すると270°C付近でβ-クリストバライトからα-クリストバライトへ変態（β-α変態）する時に細かく割れてしまうので清掃に手間がかかった。また、ルツボ全体を一旦結晶化させるとβ-α変態をともなう室温冷却はガラス破損を伴うので、単結晶引上炉内で結晶化させざるをえないという制約があった。

【0007】第2の結晶化法は、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオン等を結晶化促進剤とし、結晶化促進剤を含む層を二枚の石英ガラス層ではさむサンドイッチ構造を形成することによって、加熱する際にルツボ内側表面の石英ガラス層を内部の結晶化促進層から結晶化させることができ、特開平11-199370号公報で開示されている。しかしながら、単結晶引上炉内で結晶化させざるをえないという制約があるうえに、結晶化促進剤が内部に存在していてもガラス材質内部からの核生成確率が低いためにガラスの結晶化に長時間を要するという問題があった。

【0008】第3の結晶化法は、石英ガラスルツボ表面に結晶化促進剤を塗布するものである。石英ガラスルツボ内側表面にマグネシウム、ストロンチウム、カルシウム、バリウム等の2a族元素等を塗布し、シリコン原料の溶解時に結晶層を形成しやすくする方法が、特開平8-2932号公報及び特開平9-110590号公報で提案されている。しかしながら、アルコール含有水のような塗布液では石英ガラス表面への付着力は弱く溶解すべきシリコン多結晶の塊をセットする時に塗布膜が剥離しやすいという点、結晶化促進剤の促進効果があまり高くない点、そのため均一な結晶化効果が早期に得られないという点、等の欠点があった。

【0009】以上のような取り組みが今までに行われてきたが、先に述べたような過酷な使用環境では、さらなる化学的に安定な石英ガラスルツボが求められている。そのためには、石英ガラスルツボ内側表面での石英ガラスの結晶相の生成と成長を本質的に制御することにより、結晶相を短時間で目的的厚さに均一に生成させるためのさらなる改善が必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の石英ガラスルツボにおける上記の問題点を解決して、石英ガラスルツボ内側表面で石英ガラスの結晶相を短時間で均一に生成させ、長時間の使用に耐える石英ガラスルツボ

を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、研究実験を重ね鋭意検討を加えた結果、複数の効果的な結晶化手法を組み合わせることで結晶化効果が相乗的に高まり、石英ガラスの結晶相の核生成密度を著しく上げることで一時期に石英ガラス表面全面に石英ガラスの結晶相を均一に生成させると共に、石英ガラスの厚み方向にも結晶相を均一に目的の厚さだけ成長させることにより、シリコン融液と長時間接触しても結晶層が全溶することなく、かつ石英ガラスルツボ内側表面からの小片剥離を少なくし、ルツボの寿命を延長できることを見出した。また、種々の試験を繰り返した結果、石英ガラスルツボ内側表面を結晶化させても結晶層厚さを1mm以下に抑制すれば、室温に冷却しても割れたり剥離したりしないことを確認し、ガラスの結晶化は高価な引上炉内だけに限らず設定温度や雰囲気を自由に選択できる汎用的で比較的安価な汎用加熱炉においても結晶化できることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0012】即ち、本発明は、(1) 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、石英ガラス母材表面が $0.02\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の算術平均粗さであって、かつ、該母材表面にシリコンの融点よりも高融点である物質の被膜層を $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで有してなることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(2) 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、石英ガラス母材表面が $0.02\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の算術平均粗さであって、かつ、該内側表面から厚さ1mm以内の表層領域に5～90体積%のシリカ粒子を含む層を有してなることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(3) 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、石英ガラスルツボの最表面にシリコンの融点よりも高融点である物質からなる厚さ $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の被膜層を有し、さらに該被覆層の内側に厚さ $20\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ の結晶質シリカ層を有してなることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(4) 前記結晶質シリカ層が、 $1200 \sim 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度に保持することによる石英ガラスの相変態で形成してなるものである(3)記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(5) 前記被膜層の結晶粒径が、 $0.005\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である(1)、(3)又は(4)に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(6) 前記被膜層の組成が、チタンと炭素及び／又は空素の化合物あるいはチタンである(1)、(3)又は(4)に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(7) 前記被膜層の組成が、チタン、カルシウム、バリウム、アルミニウムのうち少なくとも一種以上の元素の酸化物を含有する組成である(1)、

(3)又は(4)に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(8) 少なくともシリコン融液と接することとなる石英ガラスルツボ内側表面において、該石英ガラスルツボ内側表面から $20\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ の領域が結晶質シリカ層であることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(9) 前記結晶質シリカ層が、石英ガラスルツボ内側表面から 1 mm 以内の表層領域に5～90体積%のシリカ粒子を含有してなる層を形成した後に、 $1200 \sim 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度に保持することによる石英ガラスの相変態で形成してなるものである(8)に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(10) 前記シリカ粒子が、結晶質シリカ粒子である(9)に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(11) 前記シリカ粒子が、クリストバライト粒子である(9)に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(12) 前記石英ガラスルツボの母材表面が $0.02\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の算術平均粗さである(3)～(11)のいずれか1つに記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、(13) 前記石英ガラス母材の表面粗さが、さらに下記関係式を満足する最大粗さ(R_{max})、最小粗さ(R_{min})である(1)、(2)又は(12)に記載のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボ、 $R_{\text{max}} / R_{\text{min}} \leq 10$ である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。【0014】シリコン単結晶を長時間引き上げるには、ルツボ内側表面に形成される石英ガラスの結晶相の形成状態を制御することが重要である。石英ガラスは、シリコン単結晶を引き上げる温度領域では、本来ガラス相としては安定ではなく、熱力学的にはクリストバライト相またはトリディマイト相が安定である。したがって、石英ガラス中の不純物を皆無にしても、石英ガラス表面の結晶化は本質的に避けられない。石英ガラスの結晶化はガラス内部よりも、界面エネルギーが大きく、物質拡散が頻繁な、融液との界面で起こりやすい。

【0015】石英ガラスの結晶相は、石英ガラス表面で斑点状に形成され、その形成は核生成と結晶成長に分けて考えることができる。即ち、石英ガラス表面の斑点の個数が核発生量に、斑点の大きさの変化が成長速度に相当する。そして、各種表面状態の石英ガラスをシリコン融液へ浸漬させる実験から、融液に浸漬した石英ガラス表面には浸漬直後に石英ガラスの結晶相の核が生成し、その後、浸漬時間に比例して成長することが明らかになった。そして、石英ガラス表面に形成した石英ガラスの結晶相の斑点は浸漬時間に応じた大きさを示し、同一組成の石英ガラスでは結晶成長速度は一定であることが判明した。また、石英ガラスの結晶相の成長により結晶相同士が接触した場合には、接触した結晶相界面で平面方向の結晶成長が終息し、結晶相の食合いは起こらず、結

晶成長は専ら深さ方向に進展することも明らかになつた。これは、石英ガラス表面で一時期に核生成が起こつた後は、新たな核生成及び生成した結晶相の消滅は起こらず、結晶成長のみで石英ガラスの結晶相の総量が増加する機構であることを示している。そして、石英ガラスの表面状態により、石英ガラスの結晶相の核生成は大きく影響を受ける。そこで、本発明は、この核生成の起点を意識的に高密度化して、ルツボ内側表面の石英ガラスを極めて短時間で均一に結晶化させると共に石英ガラスの結晶化を専らルツボの厚み方向に成長促進することにより、シリコン単結晶引上げにおいて長時間の使用に耐える石英ガラスルツボとするものである。本発明では、以下に述べるような、ルツボ内側表面の粗面化、および、石英ガラスと異なる組成からなる結晶質の皮膜形成またはシリカ粒子の植種という結晶化促進物質のルツボ内表面への付与という結晶化手法、並びにこのような結晶化手法を施した後の予備熱処理による結晶質層の形成という技術を複合的に組み合わせる。

【0016】本発明の基本的な第1の発明は、石英ガラスルツボの内側表面を均一に粗面化すると共に、石英ガラス組成と異なる結晶質層で内側を被覆してなる石英ガラスルツボである。通常、石英ガラスの結晶相の核形成は、石英ガラス表面での表面エネルギーまたは界面エネルギーの変化が大きい部位で起こりやすい。具体的には、不純物粒子が吸着した部分や構造欠陥のある部分などである。この表面エネルギーの変化を意識的につくるには、表面に均一で微細な凹凸をつけることが簡便で効果的であり、さらに結晶相の核となる結晶質層で被覆することにより、石英ガラスの結晶相の核生成部位を均一に極めて高密度に形成できる。そして、石英ガラスの結晶相が極めて短時間でルツボ内側表面を覆い尽くすため、石英ガラスの結晶相の成長は専らルツボの厚み方向となり、石英ガラスルツボ内側表面に形成される結晶相が均一に厚くでき、長時間使用してもシリコンへの石英ガラスルツボ表面の溶解速度の違いによる表面荒れが無く、シリカ切片の剥離が少ないシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボとなる。

【0017】さて、上記のルツボ内側表面の粗面化については、粒表面の凹凸が算術平均粒さ $0.02 \sim 20.0 \mu\text{m}$ の表面粗さでなければならない。

【0018】算術平均粗さは、 R_a と表示され、各種工業製品の表面粗さを表すパラメーターとして知られている。その定義および表示については、JIS B-0601に詳しく記載がある。国際規格では、ISO 468、ISO 3274、ISO 4287、ISO 4288等に対応している。 R_a は、粒さ曲線からその平均線の方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方向にX軸を、縦倍率の方向にY軸を取り、粒さ曲線を中心線に対して積分した値をマイクロメートル (μm) で表したものである。表面粗さの測定は、

光、レーザー等による非接触法や、ダイヤモンド等の安定な材料の針を使って試料表面に接触させて測定する接触法が知られている。

【0019】従来の石英ガラスルツボの内側表面は、算術平均粗さ (R_a) が、 $0.002 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 程度の平滑な表面である。これはシリカ粉を回転する型内に供給しシリカ粉充填層を形成し、それを雰囲気制御したアーク加熱で溶融・固溶させルツボ内面を形成するため不可避的に平滑になるものであり、表面粗さの制御はこの方法のみではできない。表面に意識的に凹凸をつけた面を粗面と呼ぶことにする。粗面の算術平均粗さは、 $0.02 \mu\text{m}$ より小さいと核生成促進効果が少なく、 $20 \mu\text{m}$ より大きいと核生成の均一性が損なわれ、いずれも石英ガラス表面に結晶相を不均一に形成してしまうため、ルツボ内側表面の不均一な溶損を引き起す。

【0020】粗面の粗さは、同一路ルツボ内で大きく値が異なることが必要である。これは、表面の凹凸によって石英ガラスの結晶相の核生成密度が影響を受けるので、同一路ルツボ内での均一な石英ガラスの結晶相形成のために重要である。このため、粗面の粗さの最小値に対する最大値の比 (R_{\max} / R_{\min}) は、10以下であることが望ましい。この比が10を越えると、大きな粗さの部分に形成した結晶相が離脱しやすくなるため、好ましくない。

【0021】また、粒面はルツボ内の均一に結晶化させたい部位に限って施してもかまわないが、少なくともシリコン融液と接する部位は粗面とする。特に、ルツボの底部内側表面は必ずシリコン融液と接触し、接触時間も他のルツボ内の内側表面より長くなるので、底部内側表面は粗面とする必要である。石英ガラスルツボの開口部に近い部分で、シリコン融液に接触しない場所は、表面に凹凸を施す必要もなく、余分に加工費や手間がかかるのであれば粗面としなくとも良い。

【0022】このようなシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボは、石英ガラスより表面硬度の高い粒子または材料を該石英ガラスルツボ内側表面に一定の応力で接触させて、ルツボ内側表面に凹凸をつけることで製造できる。この際、粒径が $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ の硬質粒子を使うことで、ルツボの R_a が $0.02 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒面が得られる。あるいは、算術平均粗さが $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ の硬質材料を使用しても良い。粗面の形成は、單一路ルツボ内での算術平均粗さのばらつきが $R_{\max} / R_{\min} \leq 10$ となるように、一定の応力で行うことが必要であり、このためには、例えば、紙やすりを使って手で表面を粗くする方法より、電動モーターを使ったベルトサンダーや研削砥石が好ましい。粒面の形成は、乾燥雰囲気中でおこなっても良いし、溶液中でおこなってもかまわない。また、石英ガラスと化学反応する溶液中で、上記硬質粒子や硬質材料と接触させ、化学機械研磨作用を利用して表面に凹凸をつけてもよい。

【0023】石英ガラスより表面硬度の高い材料としては、珪素やチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物や、アルミナ、ダイヤモンド、窒化ボロン、高純度石英等が工業的には使用できる。これらは、単体でも、粒子状でも、被覆された状態であってもよい。また、機械的に凹凸を付ける方法は、例えば、研削機を石英ガラスルツボ内に設置し、ルツボを回転させ、上記石英ガラスよりも表面硬度の高い材料よりなる研削工具を使用して製造できる。あるいは、上記硬質粒子を石英ガラスルツボ内面に高圧のガスとともに吹き付け、表面に凹凸を付ける方法も可能である。また、溶液中に上記硬質粒子を分散させ、超音波洗浄機を使って粒子を石英ガラスルツボ内面に衝突させ凹凸をつけることも可能である。

【0024】これらのルツボ内面の表面を粗くする方法で、上記硬質材料またはその一部が石英ガラスルツボ内面に付着した場合、付着物がシリコン単結晶引き上げに悪影響を及ぼさないように配慮する必要がある。例えば、炭化珪素が付着していて、引上げ中にシリコン融液中に溶解し、シリコン単結晶中の炭素濃度を上げ、品質を劣化させるような場合には、付着量を少なくするか、洗浄を行うことで回避できる。また、他の硬質材料を使用する等のプロセスおよび使用材料の工夫によっても解決できる。逆に、シリコン単結晶の品質への影響はなく、付着物によってクリストバライトの核生成や成長が促進されるような場合には、積極的に付着物を利用しても良い。化学的作用を利用して表面に凹凸を付ける場合には、石英ガラスと化学反応し、溶解または浸食する溶液を利用すると効果的である。このような溶液として、フッ酸を含んだ溶液が適当である。フッ酸の濃度や温度は、表面粗さや処理時間に応じて決める。この溶液中に前記硬質物質を含ませ、化学的および機械的作用を併用して表面の凹凸をつけても良い。

【0025】次に、粗面化したルツボの最表面に形成する石英ガラスと異なる組成からなる結晶質の皮膜について述べる。粗面化ルツボに皮膜を形成させた方が、皮膜の石英ガラス表面への密着性がより良くなり、同時に、結晶核生成場所の密度を増やすことができる。結晶核生成場所を均一に密度高く分布させるには、結晶粒径の小さい緻密な皮膜を施すことが効果的である。高密度な生成核分布のために、皮膜の結晶粒径が1μm以下であることが望ましい。また、結晶粒が0.005μmより小さく効果が薄れるので、結晶粒径は0.005~1μmであることが望ましい。皮膜物質が溶解すると結晶化促進効果がなくなるような場合には、シリコン融液と接触しても微細結晶粒を維持するために、少なくとも皮膜物質の融点がシリコンより高いことが必要である。

【0026】皮膜の厚みは、0.01μm~50μmで十分な効果を発揮する。厚みが0.01μmより薄いと石英ガラス結晶相の生成核となる効果がみられなくなり、50μmを越えた場合は効果が飽和すると共に、皮

膜の形成コストが増大すること、皮膜の内部応力が増して密着性を確保し難くなること等から、50μm以下の厚みが望ましい。さらに、シリコン融液と皮膜が反応し、皮膜の溶解あるいは溶損が起こることがあり、溶解成分がシリコン融液の組成を変えて、引上げられるシリコン単結晶の特性に影響を与えるので、50μmを越えた膜は好ましくない。

【0027】このような皮膜として、具体的には、皮膜の組成がチタンと炭素及び/又は窒素の化合物及び/又はチタンが、石英ガラスとの密着性にも優れ、高温での耐久性も高いため、好ましい。さらに純度が必要とされる場合には、皮膜中のチタン、炭素及び窒素以外の元素の含有量が1重量%以下である皮膜が望ましい。単一の組成からなる皮膜であっても、これらの皮膜を複数積層した多層皮膜であっても良い。また、これらは微細粒で結晶化しやすく、融点が2000°C以上とシリコンの融点(約1414°C)よりはるかに高く、好ましい。これら結晶質皮膜は、チタンと炭素および窒素の組成比を広範囲に取ることができる。例えば、窒化チタンでは、化学式において、TiN、Ti₂N、Ti₃N₄といった結晶相が存在し、成膜条件によってこれらの複合相にも成り得る。また、TiNも、窒素28at%から60at%まで、広範囲の組成で結晶相となる。また、チタンと炭素及び窒素の化合物は、700~800°C付近で、酸素と反応してチタンの酸化物(例えばTiO₂やTi₂O₃など)に変化することができる。酸化物となつても、石英ガラスの結晶相の生成核となる効果は十分に認められている。

【0028】このようなシリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボは、0.01~50μmの結晶質皮膜をPVD(Physical Vapor Deposition)法等によりルツボ内側表面に形成することで製造できる。PVD法は、熱変形などの基材への温度による負荷が少なく、緻密で微細粒からなる結晶質皮膜が形成できる特徴があり、ルツボ内側表面の薄膜形成に適している。このPVD法として、具体的には、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングの各種手法が用いることができる。いずれも基材の温度は、500°C以下で被覆可能で石英ガラスルツボに熱による変形を及ぼさない。石英ガラスは、1000°C以上の高温で粘性率が小さくなることが知られていて、特に重量の大きい石英ガラスは、高温では自重で変形する。このため、表面処理はできるだけ低温で行う必要がある。上記3手法は、成膜速度が毎分0.02~0.2μm程度で、例えば1μmの皮膜を得るのに5~50分と実用的である。

【0029】真空蒸着は、真空中で、チタンを電子ビーム等の熱源を用いて溶解し、チタンの蒸気を発生させ、これを基材に蒸着する方法である。装置構成が比較的簡単で、皮膜形成コストは上記3手法のうちで最も安い。スパッタリングは、イオン化したアルゴン等のガス成分

をターゲットに照射し、このターゲットからたたき出された成分を基材に成膜する方法である。ターゲットの組成に近い皮膜が得られるため、複合皮膜の形成に有利である。イオンプレーティングは、プラズマでイオン化された成分を基材上で反応させ成膜する方法で、基材に電荷をかけることでイオンを呼び寄せ、緻密な皮膜形成に有利で、基材温度が低くても高い密着性が得られる。イオンプレーティング法では、微細粒の結晶よりも皮膜形成が容易で、例えば、イオンプレーティング法の一種であるアーケ放電活性化イオンプレーティング法を使い、基板の温度300°Cで、窒素圧力0.05Paで成膜した厚さ1μmの窒化チタンの皮膜では、結晶粒が約0.01μmの微細粒となる。このように目的とする皮膜の特性に応じて、成膜法を選ぶことができる。

【0030】PVDにより被覆する部分は、必ずしも、石英ガラスルツボ内側全面である必要はない。特に、ルツボの開口部付近ではシリコン融液と接触しない部分があり、この部分まで被覆する必要はない。シリコン原料をルツボ内で効率良く溶解するには、シリコン融液と接触しない部分に上記皮膜を施さないほうが、熱効率がよい場合がある。被覆によって、ルツボの外側にあるヒーターからの熱放射が妨げられるような場合には、開口部付近は被覆しないほうが好ましい。このような石英ガラスルツボは、被覆したくない部分を例えばステンレス板やアルミホイル等でマスクし、上記PVD被覆を施せば、容易に製造できる。

【0031】また、別の皮膜として、チタン、カルシウム、バリウム及びアルミニウムのうち少なくとも一種以上の元素の酸化物を含有する組成の皮膜でも良い。即ち、チタン、カルシウム、バリウム及びアルミニウムの酸化物及びこれらの複合酸化物にも、上述した皮膜に若干劣るものの、石英ガラスルツボ内側表面から引方向への石英ガラスの結晶相の成長促進に効果がある。これらの酸化物を含有する皮膜は、これらの酸化物粒子と金属アルコキシドとの懸濁液を石英ガラスルツボ内側表面に塗布、乾燥することにより形成できる。酸化物粒子の粒径としては、50μm以下であれば良く、より細かい微粒子である方が結晶生成核を増やすので、好ましい。50μm超の粒径では、皮膜から脱落し易くなり、シリコン単結晶引上げに悪影響を及ぼすことがあるため、好ましくない。金属アルコキシドは、皮膜形成ができるものであれば良く、特に限定はしないが、例えばテトラエトキシシラン等が容易に入手でき、取扱い易いので好適である。また、酸化物粒子と金属アルコキシドの混合割合は、重量比換算で、金属アルコキシドに対して0.01～100倍の酸化物粒子であることが望ましい。より好ましくは、0.1～50倍である。0.01倍未満では酸化物粒子の石英ガラスの結晶化促進効果が得られず、100倍超ではルツボ内側表面に皮膜形成が困難となる。

【0032】次に、本発明の基本的な第2の発明は、石英ガラスルツボの内側表面を均一に粗面化すると共に、該内側表面の表層領域にシリカ粒子を植種してなる石英ガラスルツボである。

【0033】石英ガラスルツボの内側表面の粗面化に関しては第1の発明において前述した通りである。

【0034】ここで、第1発明における石英ガラスと異なる組成からなる結晶質の皮膜とは、別の結晶化促進物質であるシリカを植種する手法を説明する。結晶化促進物質としてのシリカ粒子は金属元素のような不純物ではないので、高純度のシリコンウェハー製造に対しても汚染源とならないという利点がある。シリカ粒子の植種は粗面化ルツボにでも通常ルツボにでも施すことができるが、粗面化ルツボに植種したほうが、粒子の石英ガラス表面への密着性がより良くなり、同時に、結晶核生成場所の密度を増やすことになり、ガラスの結晶化を結果として進めることができる。石英ガラスルツボ内側表面にシリカ粒子または結晶質シリカ粒子の核を植種し、石英ガラスの結晶相の核生成部位を意識的に均一にしかも密度高く作ることで、石英ガラスの結晶相が短時間でルツボ表面を覆いつくすようにし、長時間使用してもシリコン融液への石英ガラスルツボ表面の溶解速度の違いによる表面荒れがなく、切片の剥離を少なくすることが可能となる。

【0035】上記シリカの結晶質粒子は、ルツボの内側表面から厚さ1mm以内の表層領域に分布させ、この範囲でのシリカの結晶質粒子の体積は、5～90%にする。5%より少ないと生成核の密度が少ないと効果が薄く、90%より大きいと効果は変わらないものの結晶質粒子が脱離しやすくなる。内側表面から厚さ1mm以内の表層領域にすることは、シリコン単結晶引き上げ用石英ルツボの内側表面に生成するシリカの結晶相の厚さが、大きくとも5mm程度であるため、この範囲での表層からの初期核生成に着目すればよいためである。つまり、内側表面から厚さ1mm以内の表層領域を結晶化させれば、それよりも深い領域にも結晶化が進んでいき、石英ルツボの内側表面の結晶化を十分に促進できるからである。

【0036】シリカの結晶質粒子間は非品質相で埋めるのが好ましい。シリカの結晶相は、クオーツ、トリディマイド、クリストバライト等が知られていて、それぞれ熱膨張係数が異なる。また、これら結晶相は、加熱により変態し、体積変化を伴う。クオーツは、570°Cで変態し、トリディマイドは、160°Cと106°Cで、変位型転位することが知られている。低温型クオーツは、比重2.65に対し、高温型は、比重2.49で、変態に際し、体積変化を伴う。また、クリストバライトでも、高温型と低温型があり、200°C～300°Cに変態温度があるが、この温度を加熱時または冷却時に通過すると約3.7%の体積変化によって結晶にクラックが生

じ、表面が剥離する場合がある。シリカの結晶質粒子間の非晶質相は、結晶質粒子の体積変化を吸収し緩衝する効果があるため、熱によるルツボ内側表面の性状変化を極小にすることができる。シリカの結晶質粒子は、ルツボ使用中に表面から脱離しないことが必要である。常温からシリコンを溶解する温度まで、シリカの結晶質粒子はルツボ内側表面に維持され、シリコン融液と接触した時、シリカの結晶質粒子を核に結晶成長が促進されることが重要である。

【0037】石英ガラスが結晶化する場合、生成する結晶相は、ほとんどの場合クリストバライト相である。したがって、結晶核は初めからクリストバライトであることが好ましい。さらに、シリカの結晶相のうち、酸素の含有量が5.0～5.4重量%とSiO₂の化学量論組成に近いものが、好ましい。これは、結晶粒が数μm以上で、白色を呈し、シリコン融液と接したとき、表面が平滑になりやすく、シリコン融液に対して均一な溶解を実現する。これに対して、酸素含有量が5.0重量%未満のようにSiO₂の化学量論組成より酸素が少ないものは、1μm以下の微結晶粒で茶褐色を呈し、シリコン融液中に離脱あるいは溶解しやすいことがわかった。したがってシリカの結晶質粒子は、酸素5.0～5.4重量%含有するクリストバライトであることが好ましい。また、シリカの結晶質粒子は、結晶核となるものであるため、核の密度を高めるためにも均一に核を生成させるためにも、できるだけ細粒であるほうが効果的であり、シリカの結晶質粒子の最大粒径は、0.5mm以下であることが望ましく、これより粗粒だと核密度を上げる作用と核生成を均一にする作用が發揮しにくい。

【0038】このようなシリコン単結晶引上げ用石英ルツボは、シリカの結晶質粒子と金属アルコキシドを含む液との混合液を石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接する内面に塗布し、これを乾燥後焼成し、シリカの結晶質粒子を石英ガラスルツボ内面に密着性良く付着させることで製造できる。あるいは、石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液に接する内面を800～1700℃に加熱し、内表面を溶融させず軟化させた状態で、シリカの結晶質粒子を押し付け、シリカの結晶質粒子を石英ガラスルツボ内面に埋め込み付着させることで製造できる。

【0039】金属アルコキシドを使ってシリカガラスを合成する方法は、ゾルゲル法と呼ばれるが、本発明ではゾルの調整時にシリカの結晶質粒子を混合する点に特徴がある。1000℃程度の熱処理でガラスから生成する結晶質粒子は、クリストバライトである。クリストバライト粒子は、例えば高純度石英ガラスを乳鉢等で0.5mm以下に粉碎し、大気中またはアルゴン雰囲気下で、電気炉で1300℃10時間焼成後、再度乳鉢等で0.5mm以下に粉碎することによって製造できる。このとき、石英ガラス原料は9.9%よりSiO₂含有量の

高い高純度などを原料とし、粉碎するときには不純物の混入のないよう留意する。ゾルゲル法では、まず液体中に非常に微細なコロイド粒子が懸濁した状態にあるゾルを作り、これにシリカの結晶質粒子を混合し、石英ガラスルツボの内側表面に塗布する。ゾルの粘度は、2cp～20cp程度が塗布しやすく一定の膜厚が得られて適当である。シリカの結晶質粒子の混合量は、ゾル中の10～50重量%になるように混合するのが適当である。これを室温で10分程度乾燥しコロイド粒子を凝集させ流動性の消失したゲルとした後、100℃～150℃程度で10～60分加熱することにより溶媒を蒸発させ、さらに500℃～700℃の高温で60分～120分加熱して焼結することにより非晶質な石英ガラスで結合されたシリカの結晶質粒子を含む厚さ0.01～1mmの塗膜を作る。金属アルコキシドを原料とする場合には、9.9重量%より高純度のシリコンアルコキシドまたはシリコンメトキシドが好ましく、塗布しやすいようにアルコールや水で粘度調整しておくとよい。結晶核となるクリストバライトの微粒子は、より細かい方が少量の添加でも結晶化させる効果が大きくなり、ルツボ使用時のシリコン融液と接触した場合に、より低温短時間で石英ガラスルツボ内側表面が全面結晶化される。この方法で製造されたルツボは、使用前にたとえば1300℃程度の高温で、アルゴン等の不活性雰囲気下で焼成すると粒子の密着性も上がり、好ましい。

【0040】もう一つのシリカを植種する方法は、石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接する内側表面を800～1700℃に加熱し、該ルツボ内側表面を溶融させずに軟化させた状態で、シリカの結晶質粒子をルツボ内側表面に押しつけ、該ルツボ内面に埋め込み付着させる方法である。これは、石英ガラスの高温での軟化現象を利用したものである。石英ガラスの融点は、高純度なものでは、1700℃程度であるが、必ずしも融点直下まで加熱しなくてもよい。800℃程度でも粘性を持つ。付着させる時は、シリカの結晶質粒子の核生成効果を最大限に發揮させるため、シリカの結晶質粒子が、再結晶したり溶解したりすることを避ける必要があり、1700℃以下の温度で、できるだけ迅速に行う。付着させる結晶質シリカ粒子は、最大粒径が0.5mm以下のものが好ましく、付着させる量は、結晶質シリカ粒子同士が重ならず、ルツボ内側表面を5～90%覆う程度が好ましい。埋め込み量は、結晶質シリカ粒子が半分以上埋め込まれる程度が好適で、シリコン溶解時に、脱離しないことが重要である。

【0041】次に、本発明の第3および第4の発明に係る、上述した石英ガラスの結晶質相について述べる。

【0042】シリコン単結晶を引き上げる温度域における石英ガラスの結晶成長過程では、石英ガラスがクリストバライト相に変態する。そこで、内側表面に上述したような核形成起点を設けた石英ガラスルツボを、相変態

温度域に熱処理することにより、予め石英ガラス表面に結晶質層を形成させてやれば、形成される石英ガラスの結晶相をより厚くすることができる。

【0043】例えば、上述したようなシリコンの融点よりも高融点である物質の被覆層を核形成起点として石英ガラスルツボの内側表面に形成したものを、相変態温度域に熱処理することによって、本発明の第3の発明に係る、ルツボ内側の最表面に前記高融点物質の被覆層を有し、さらにこの被覆層の内側に結晶質シリカ層を有する石英ガラスルツボを得ることができる。

【0044】あるいはまた、例えば、上述したように石英ガラスルツボの内側の表層領域に植種された結晶質シリカ粒子を核形成起点としたものを、相変態温度域に熱処理することによって、本発明の第4の発明に係る、ルツボ内側の表層領域に結晶質シリカ層を有する石英ガラスルツボを得ることができる。

【0045】なお、このような予備熱処理によって結晶質層を形成する場合において、前述したような石英ガラスルツボ内側表面の粗面化処理は必ずしも必須ではなく、単に結晶化促進層（石英ガラス組成と異なる結晶質層等）を設けても、所望の作用効果を及ぼすことができるが、粗面化処理をさらに組み合わせることによってさらに優れた作用効果が得られる。

【0046】また、これら第3および第4の発明に係る、ルツボの内側表面部位に石英ガラスの結晶質層を有する石英ガラスルツボの製造方法としては、上記に例示したものに特に限定されるものではない。

【0047】本発明の第3および第4の発明にし、上述したように予め形成する石英ガラスの結晶質層の厚みは、特に限定するものではなく、シリコン単結晶引上げに要する時間に合わせて適宜設定すれば良いが、この結晶質層の厚みが5mmを越えると石英ガラスルツボ自体に要求される諸特性に悪影響を及ぼすことがあるので、結晶質層としては5mmの厚みで十分である。必要によって、結晶化済石英ガラスルツボを室温まで冷却する場合には、 $\beta - \alpha$ 変態で石英ガラス表面の結晶層が破壊あるいは剥離しないために、結晶質層の厚みは1mm以下であることが好ましい。一方、結晶質層の厚みの下限値としては、このように結晶質層を予め形成することによる顕著な効果が期待できるという観点からは、例えば20 μm という値を挙げることができるが、これに限定されるわけではなくこれ以下の厚みであってもよい。

【0048】結晶質層を形成する熱処理としては、石英ガラスが相変態を起こす条件であれば、熱処理の温度、時間、雰囲気を制限するものではない。しかし、工業的生産性の観点から、実用的かつ効果的な処理として、熱処理温度としてガラス転位温度の1200°C以上、かつ石英ガラスの軟化点温度以下であることが望ましい。1200°C以下では、石英ガラスの結晶化速度が極めて遅く、必要な結晶層厚みを得るには時間がかかるて不経済

であり、石英ガラスの軟化点温度（石英ガラス材質に依存する。代表的には例え、1650°C）より高温では、ルツボの熱変形が発生し、シリコン単結晶引上げを行えなくなるため、好ましくない。結晶質層の成長速度は1600~1700°Cで最大となるので、この温度まで昇温するのが望ましいが、使用する石英ガラスの軟化点温度が上限となることに注意すべきである。熱処理の保持時間は、得たい結晶質層の厚みに応じて設定すれば良い。熱処理を行う雰囲気は、特に限定するものではなく、不活性ガス雰囲気中でも、大気中でも、水蒸気含有雰囲気でも同様に結晶質層を形成できる。また、この熱処理は、単結晶引上炉内で行ってもよいし、別の汎用的な熱処理炉内で行ってもよい。別の熱処理炉内で行う場合には、酸素濃度や水蒸気圧を高くすることが可能となり、結晶引上炉内のような還元雰囲気と比較してより高い結晶成長速度を得ることができる。さらに、別の熱処理炉内で行う場合には、結晶引上装置の占有時間を削減できる可能性があり、生産性上有利な場合もある。

【0049】なお、本発明において母材として用いる石英ガラスルツボは、特に限定するものではなく、天然石英粉を原料としたものでも、合成石英粉を原料としたものでも構わず、シリコン単結晶引上用として販売されているものを用いることもできる。また、石英ガラスルツボの大きさ、形状、製造元も特に限定するものではない。

【0050】

【実施例】以下に、表1と表2をもとに、本発明の実施例及び比較例を示す。使用した石英ガラスルツボは、いずれも天然石英粉から製造した市販のルツボで、口径は約455mm（18インチ）、ルツボ内側表面の表面粗さは、0.003~0.007 $\mu\text{m Ra}$ の範囲のものであった。

【0051】石英ガラスルツボ内側全表面の粗面化処理は、ダイヤモンドベルトサンダーで実施した。また、いずれも、 $R_{\text{max}} / R_{\text{min}} \leq 10$ の条件も満足していた。 TiO_2 と CaAl_2O_4 の石英ガラスルツボ内側全表面への塗布は、これら粉末試薬をテトラエトキシシリコンと混合して懸濁液とし、この懸濁液を塗布し、120°C、30分間保持し、さらに600°Cで1時間焼成して、最表層の結晶質層を形成した。

【0052】 TiN 及び TiC の石英ガラスルツボ内側全表面への皮膜形成は、イオンプレーティング法で実施した。被覆層はいずれも結晶相であり、結晶粒はいずれも0.005 μm ~1 μm の範囲であった。

【0053】シリカ粒子の石英ガラスルツボ内側全表面への植種は、以下の手順で行った。クリストバライド粒子は、上記石英ガラスルツボを100 μm 以下に粉碎し、高純度アルミナルツボに入れ、アルゴン雰囲気中で1400°C 5時間焼成し、これを粉碎したものを使用した。この粉末のX線回折法による解析で、クリストバラ

イトであることを確認した。クオーツおよびシリカガラスは、高純度化学（株）製試薬を用いた。ゾルゲル法は、テトラメチルオルソシリケート25.3重量部に、水24.0重量部、メタノール5.3重量部、及びシリカ粒子を所定量添加攪拌し、石英ガラスルツボ内側表面に塗布した。塗布後、約10分間室温で乾燥し、120°Cで30分保持した。さらに加熱炉で600°C、60分焼成したものを使用した。

【0054】各前処理を施した石英ガラスルツボを予備加熱してクリストバライト層を形成させる場合には、10時間焼成した。一般加熱炉で予備加熱する場合には、同様の前処理を施した石英ガラス片（同じ種類の石英ガラスルツボから切り出した約30×30×10mm³の大きさのサンプル）とともに大気中で加熱してクリストバライト層を形成させた。予備加熱後に室温まで冷却し、サンプル表面に形成されたクリストバライト層の厚さを断面観察によって測定し、この厚さを石英ガラスルツボ内側表面に形成されたクリストバライト層の厚さと同じであるとして取り扱った。薄膜X線回折した結果、いずれのサンプルも結晶相としてはクリストバライト相であることを確認した。一方、引上炉内で予備加熱する場合には、ルツボをアルゴンガス流中（水蒸気と酸素の濃度はともに100ppb以下）で同じく10時間焼成し、引き続いて単結晶引上を行い、完了後に石英ガラスルツボ内側表面の断面を室温で観察し、シリコン融液と接触していなかった部位のクリストバライト層の厚さを実測するのみとした。

【0055】これらの石英ガラスルツボに多結晶シリコンを充填して溶解させ、CZ法によりアルゴン雰囲気下で直径150mmのシリコン単結晶インゴットを製造した。各引上例は、全て同じ条件で操業した。ルツボは熱変形することもなく常に安定したシリコン単結晶の製造ができた。実施例と比較例のいずれの場合にもまず最初に直胴部が500mmであるインゴットを引上げたが、比較例3を除いて全て無転位で引き上げることができた。1回目の単結晶引上後、残りのシリコン融液を用いて2回目以降の単結晶引上げを行い、直胴部が500mmのインゴットを育成しては無転位であるかを確認した後に、引上げたインゴットをシリコン融液中に没漬して全て溶解し、再び結晶を育成するという「引上-再溶解」サイクルを有転位化するまで繰り返した。ただしここでは、無転位確率の評価として、このサイクルでの無転位引上は最高4回で十分と判断して終了させた。引上途中で有転位化した場合には、最後まで引上げた後、室温まで冷却した。無転位で単結晶インゴットを引上げることができた回数及び直胴長さによってルツボ寿命の长短を判断した。例えば、2回目めの引上途中の直胴長さ315mmの位置で有転位化した場合には、無転位引上回数を1.6（1+315/500：少数点第二位切捨）とみなした。

【0056】シリコン単結晶を引上げた後、石英ガラスルツボ内側表面のクリストバライト層の被覆面積率と厚さを測定した。また、各引上例において1回目に引き上げた無転位単結晶インゴットの直胴部中央から切り出した2mm厚のスライスウェハーを赤外線吸収スペクトル（FT-IR）で測定したところ、全ての実施例と比較例において、酸素濃度は8.5±0.5×10¹⁷個/cm³（JEIDA基準）の範囲内にあり、かつ炭素濃度は1.5×10¹⁵個/cm³（JEIDA基準）以下であった。

【0057】比較例1

粗面化処理、結晶化促進、予備熱処理のいずれの処理も施していない従来通りの通常石英ガラスルツボを用いて単結晶引上を行った。育成当初は有転位化することなく、シリコン単結晶を引き上げることが可能であったが、時間が経つと有転位化してしまい、短時間の内に単結晶で引き上げることができなくなってしまった。単結晶引上げ後にルツボを観察したところ、ルツボ内表面が荒れているとともにクリストバライト相が不均一に分布していた。ルツボ表面でのクリストバライト層被覆率は5%であった。従来のルツボでは、茶膜および面荒れが発生して、単結晶インゴットの無転位引上回数が1.5と少なく、ルツボ寿命が短いことを示している。

【0058】比較例2

通常石英ガラスルツボに粗面化処理したが、表面粗度が0.01μmと小さかったために結晶化促進効果がほとんどなく、ルツボ表面の状態は通常ルツボと大差なかった。そのため、無転位引上回数が1.5と従来のルツボと同等であったと考えられる。これは、結晶化促進のために適度な粗度の粗面化処理が必要であることを示している。

【0059】実施例1

通常石英ガラスルツボを粗面化処理し、さらにTiN結晶化促進層を形成した。このTiN結晶化促進層は金色を呈し、鏡面のような金属光沢を持ち、ルツボ表面に固着しており、多結晶シリコン原料を投入しても層が剥離することはなかった。このルツボを用いて、単結晶引上を行った。シリコン融液と接触しているクリストバライト層が時間の経過とともに部分的に溶出したが、それでもクリストバライト層被覆率が通常（比較例1）よりもはるかに高い70%を保ち、無転位引上回数が2.2に改善した。これは、粗面化処理かつ結晶化促進層形成が、ガラス結晶化に効果的であることを示している。

【0060】実施例2

通常石英ガラスルツボに粗面化処理した後に、クリストバライト粒子結晶化促進層を形成した。クリストバライト粒子はルツボ内表面に密着しており、触手しても剥離するようなことはなく、多結晶シリコン原料を投入しても層が剥離することはなかった。このルツボを用いて、単結晶引上を行った。シリコン融液と接触しているクリ

ストバライト層が時間の経過とともに部分的に溶損したが、クリストバライト層被覆率が通常よりも高く、無転位引上回数が2.0に改善した。これは、粗面化処理かつシリカ粒子層形成が、ガラス結晶化に効果的であることを示している。

【0061】実施例3

通常石英ガラスルツボにTiC結晶化促進層を形成し、一般炉内で1500°C 10時間予備加熱してクリストバライト層を形成させた後、室温に冷却した。このルツボを引上炉内に入れ、単結晶引上を行った。ルツボ内側表面におけるクリストバライト層被覆率は95%以上と高く、均一にクリストバライト層が形成されたことを意味している。このためルツボ表面からのクズ破片の剥離が抑制されたため、無転位引上回数が3.6に改善した。これは、結晶化促進層形成かつ高温焼成が、ガラス結晶化に効果的であることを示している。

【0062】実施例4

通常石英ガラスルツボに粗面化処理した後にTiO₂結晶化促進層を形成し、一般炉内で1500°C 10時間予備加熱してクリストバライト層を形成させた後、室温に冷却した。ルツボ内表面は全面白色化し、緻密で均一なクリストバライト層が厚く形成されており、特に目立ったクラックは見られなかった。このルツボを引上炉内に入れ、単結晶引上を行った。ルツボ内側表面におけるクリストバライト層被覆率は98%以上と高く、均一にクリストバライト層が形成されたことを意味している。実施例3に対してさらに粗面化処理を加えた本実施例4では、クリストバライト層がさらに厚くなるために被覆率が向上し、ルツボ表面からのクズ破片の剥離が抑制されたため、無転位引上回数が5.0に改善したと考えられる。

【0063】比較例3

通常石英ガラスルツボを粗面化処理し、さらにTiO₂結晶化促進層を形成したが、その厚みが薄かったために結晶化促進が十分ではなく、クリストバライト層が薄かったと考えられる。シリコン融液と接触しているクリストバライト層が時間の経過とともに部分的に溶損したためにクリストバライト層被覆率が中途半端な20%となり、ルツボの面荒れが進行して無転位引上回数が1.3と従来のルツボと同等以下になったと考えられる。これは、結晶化促進のためには適度な結晶化促進層厚が必要であることを示している。

【0064】比較例4

通常石英ガラスルツボを粗面化処理し、さらにCaAl₂O₄結晶化促進層を形成したが、その層厚が厚すぎ、さらに汎用加熱炉で1540°C 10時間という予備加熱処理が効果的すぎたために結晶化促進が法外に高くなり、クリストバライト層が約2mmと厚くなつた。一旦室温

に冷却したときにクリストバライト層にクラックが生じた。単結晶引上中にシリコン融液と接触しているクリストバライト層が部分的に剥離し、融液中を浮遊してシリコン単結晶界面に付着し、無転位引上回数が0.7に下がつたものと考えられる。このように汎用加熱炉では比較的均一にルツボを焼成することができ、かつ酸素濃度や水蒸気圧の高い雰囲気で焼成することができるので、結晶化促進を極めて高くすることができた。念のため補足すると、1540°Cという予備加熱温度は高いものの、予備加熱時間を短縮できるという利点もある。また、ここではクリストバライト層が1mmをはるかに越えた約2mmと厚くなつたために、クリストバライト層にクラックが生じたが、予備加熱時間を短縮すればクリストバライト層を1mm以下に制御することも可能であることを付け加えておく。

【0065】実施例5

通常石英ガラスルツボにクオーツ粒子結晶化促進層を形成し、引上炉内に入れ、1380°C 10時間予備加熱してクリストバライト層を十分な厚さに形成させ、引き続き単結晶引上を行った。クリストバライト層被覆率は80%以上と高く、均一にクリストバライト層が形成されたことを意味している。そのため、無転位引上回数が2.4に改善したと考えられる。

【0066】実施例6

通常石英ガラスルツボに粗面化処理した後にクオーツ粒子結晶化促進層を形成し、引上炉内で1380°C 10時間予備加熱してクリストバライト層を形成させ、引き続き単結晶引上を行った。クリストバライト層被覆率は90%以上と高く、均一にクリストバライト層が形成されたことを意味している。そのため、無転位引上回数が2.7に改善したと考えられる。実施例5と比較すると、粗面化処理が複合されている本実施例6の方が、無転位引上回数がより改善されていることがわかる。また、実施例2と比較すると、高温焼成が複合されている本実施例6の手法の方が、無転位引上回数がより改善されていることがわかる。

【0067】実施例7

通常石英ガラスルツボに粗面化処理した後にシリカガラス粒子結晶化促進層を形成し、引上炉内で1380°C 10時間予備加熱してクリストバライト層を形成させ、引き続き単結晶引上を行った。シリカガラス粒子の粒径が4μmと微細とし、かつ体積率を90%と高いためで、微細結晶核を多数種類できたため、クリストバライト層被覆率は95%以上と高く、均一にクリストバライト層が形成されることになった。そのため、無転位引上回数が3.9に改善したと考えられる。

【0068】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|-------------------------------|-------|----------|----------------|------------------|----------------|-------|
| 石英ガラス表面粗度 R_a (μm) | 0.1 | 0.9 | <0.01 (無処理) | 1.8 | <0.01 (無処理) | 5.4 |
| 結晶化促進剤種類 | TiN | クリストバライト | TiC | TiO ₂ | クォーツ | クォーツ |
| 結晶化促進剤平均粒径 (μm) | 0.01 | 60 | 0.04 | 0.1 | 110 | 110 |
| 結晶化促進剤体積率 (%) | 100 | 75 | 100 | 100 | 25 | 25 |
| 結晶化促進層厚み/深さ (μm) | 2 | 10 | 0.1 | 0.05 | 20 | 20 |
| 予備熱処理 | — | — | 一般炉 | 一般炉 | 引上炉 | 引上炉 |
| 予備熱処理温度 (°C) | — | — | 1470 | 1470 | 1380 | 1380 |
| 予備熱処理後クリストバライト層厚さ (μm) | — | — | 60 | 860 | — | — |
| 引上後クリストバライト層被覆率 (%) | 70 | 60 | >95 | >98 | 80 | 90 |
| 引上後クリストバライト層厚さ (μm) | 50 | 20 | 20 | 210 | 20 | 20 |
| 無転位 引上回数 | 2.2 | 2.0 | 3.6 | 5.0 (引上打切) | 2.4 | 2.7 |

【0069】

【表2】

| | 実施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|-------------------------------|--------|----------------|-------|------------------|----------------------------------|
| 石英ガラス表面粗度 R_a (μm) | 17.5 | <0.01 (無処理) | 0.01 | 5.4 | 17.5 |
| 結晶化促進剤種類 | シリカガラス | — | — | TiO ₂ | CaAl ₂ O ₄ |
| 結晶化促進剤平均粒径 (μm) | 4 | — | — | 0.1 | 0.01 |
| 結晶化促進剤体積率 (%) | 90 | — | — | 100 | 100 |
| 結晶化促進層厚み/深さ (μm) | 10 | — | — | 0.005 | 60 |
| 予備熱処理 | 引上炉 | — | — | 一般炉 | 一般炉 |
| 予備熱処理温度 (°C) | 1380 | — | — | 1500 | 1540 |
| 予備熱処理後クリストバライト層厚さ (μm) | — | — | — | 10 | 2130 |
| 引上後クリストバライト層被覆率 (%) | >95 | 5 | 5 | 20 | 30 |
| 引上後クリストバライト層厚さ (μm) | 30 | 5 | 5 | 5 | 1890 |
| 無転位 引上回数 | 3.9 | 1.5 | 1.5 | 1.3 | 0.7 |

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、石英ガラス内側表面に全面的に均一な結晶相を形成でき、ルツボ内側表面のみならず肉厚方向にも必要な厚さだけ結晶化させることができるので、従来問題であったルツボ表面からのシリカクズ片の剥離を劇的に抑制でき、結果として従来の石英

ガラスルツボよりも長時間の使用に耐えるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボが提供できる。これにより、シリコン単結晶を歩留り良く長時間引上げることが可能となり、従来に比べ大幅に低いコストでシリコン単結晶を製造できるという工業的に有利な効果を発現した。

フロントページの続き

(72)発明者 碇 敦

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 竹林 垣記

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 水原 洋治

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

F ターム(参考) 4G062 AA11 AA18 BB02 CC09 MM07

NN34 QQ02

4G077 AA02 BA04 EG02 PD01 PD05